

Plasma chemical treatment in atmospheric DBD discharge was used to deposit graphene based films in order to improve wear resistance, friction characteristics and biocompatibility of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene widely used for orthopedic applications. Chemical composition and structure of the surface layer before and after modification were characterized by XPS and FTIR ATR spectroscopy. Significant improvement of surface mechanical characteristics was found after testing of the samples in the conditions similar to real orthopedic applications.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВАРЦЕВЫХ СТЕКОЛ ПОСЛЕ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ

А.А. Дешковская¹⁾, В.П. Комар²⁾, И.В. Скорняков²⁾

¹⁾Белорусский государственный экономический университет,
пр. Партизанский, 26, Минск, 220070, Беларусь

²⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАНБ,
пр. Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь

Метод ИК спектроскопии отражения (ИКСО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) использовались для получения информации о наличии в стеклах ионно-синтезированных слоев с участием имплантированных примесей. Объект исследования – кварцевые стекла, имплантированные ионами Na^+ , Li^+ , In^+ ($E=60-200$ кэВ, $F=10^{16}-10^{18}$ (см⁻²)).

Введение

Ранее [1] на примере силикатных стекол простого и сложного элементного состава было показано, что с помощью ионной бомбардировки при соответствующем подборе энергий и флюенса можно вызвать не только сильные структурные изменения в приповерхностном слое стекла, но и фактически осуществить послойный синтез стекла в стекле. Позднее в этом направлении были проведены исследования с использованием широкого ряда примесей [2-6].

Поскольку ионная бомбардировка вызывает в стекле ряд различных по своей природе физико-химических процессов, для практического использования метода ионно-лучевой модификации в стеклотехнике необходимо иметь информацию не только о первоначальном состоянии поверхностного слоя стекла, но и о его способности реагировать на ионно-лучевые воздействия. Такая информация может быть получена на основе совместного анализа ИК спектров внешнего отражения (ИКСО) и ИК спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) исследуемых стекол.

Получение подобной информации для кварцевых стекол при различных условиях ионно-лучевой модификации явилось целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Предмет исследования – кварцевые стекла марок «КИ», «КВ», «КУ», модифицированные ионной бомбардировкой. Стекла «КИ», «КВ», «КУ» отличаются по способу их получения и концентрации примесей металла и гидроксильных групп.

Опытные образцы представляли собой плоско-параллельные полированные пластинки. Бомбардирующие ионы: Na^+ , Li^+ , In^+ . Область энергий: 60-200 кэВ, флюенс $10^{16}-10^{18}$ (см⁻²).

Спектроскопическое исследование опытных образцов до и после ионно-лучевой модификации проводилось на основе анализа ИКСО и МНПВО.

Метод МНПВО особенно полезен, когда необходимо без разрушения образца получить информацию о свойствах тонких имплантированных слоев, находящихся на различной глубине от поверхности. Обычные спектры поглощения такую информацию дать не могут.

ИКСО исследуемых стекол были получены с помощью спектрофотометра «Perkin-Elmer-180» с приставкой для отражения излучения. Угол падения ИК излучения на образец равен 20°. При тех же условиях для сравнения регистрировался спектр отражения от неимплантированной стороны каждого образца.

Спектры МНПВО записаны на спектрофотометре «UR-20» с использованием в приставке призм из KRS-5 с углом 60°. Глубина проникновения ИК излучения для анализируемой полосы при 1140 см⁻¹ в спектре МНПВО составляла 1.03 мкм, для краев спектра при 400 и 1900 см⁻¹ соответственно 3 и 0.6 мкм.

Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной задачи наибольший интерес представляет спектральная область 1900-400 см⁻¹, где проявляются частоты основных колебаний атомов в молекулах окислов.

В спектральной области 1900-400 см⁻¹ ИК спектры отражения кварцевых стекол всех трех типов («КИ», «КВ», «КУ») характеризуются двумя интенсивными полосами, а именно: более интенсивной с максимумом 1120-1122 см⁻¹ (валентные колебания связей Si-O-Si) и менее интенсивной с максимумом около 475 см⁻¹ (деформационные колебания связей Si-O). В спектрах МНПВО этим полосам внешнего отражения соответствуют полосы около 1140 и 485 см⁻¹.

Положение и интенсивность этих полос в спектрах отражения и МНПВО чувствительны к

ближайшему окружению атомной группировки Si-O-Si [7]. Поскольку в результате ионной бомбардировки это окружение меняется, то, соответственно изменяется и положение указанных полос. Величина смещения их максимумов ($\Delta\nu$) в ИК спектрах отражения (минимумов в спектрах МНПВО) согласно [3] может быть использована как мера структурных нарушений, вызванных имплантацией, хотя природа этих нарушений может быть различной.

Ранее в работе [3] было показано, что доминирующая роль в изменении величины $\Delta\nu$ принадлежит химическим эффектом легирования, причем, важна не столько сама примесь, сколько ее способность взаимодействовать с окружением. Имплантация создает для этого наиболее благоприятные условия по сравнению с другими способами внедрения примесей, а именно:

1. Примесные атомы внедряются в стекло в ионизированном, а, следовательно, более химически активном состоянии.
2. В процессе ионного внедрения в структурной сетке стекла генерируется большое число радиационных дефектов в виде разорванных связей, что облегчает встраивание в структурную сетку примесных атомов.
3. Атомное распыление приповерхностного слоя стекла, всегда сопутствующее ионной бомбардировке, повышает химическую активность поверхности стекла.

На рис. 1а показаны ИК спектры отражения кварцевых стекол до и после имплантации ионов Na^+ при разных энергиях и флюенсах. Как видно из рис. 1а и табл.1, имплантация обуславливает сдвиг обеих полос в сторону низших волновых чисел. Величина сдвига $\Delta\nu$ зависит от энергии и дозы внедренных ионов. Численные значения этих сдвигов для полос при 1120 и 475 см^{-1} приведены в таблице 1 (а и б).

Влияние энергии бомбардирующих ионов на положение основных полос в спектрах более значительно, чем влияние флюенса. Интенсивность основных полос в ИК спектрах отражения имплантированных стекол с ростом флюенса и энергии снижается (рис. 1). Эти результаты согласуются с ранее полученными данными для других ионов, имплантированных в кварцевые стекла [4].

При энергии ионов Na^+ $E=180$ кэВ и $F=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$, как видно из рис. 1а, появляется полоса при 950-1000 см^{-1} . Известно, что появление этой полосы свидетельствует о наличии в стекле немоستيковых связей типа Si-O-X (где X – примесный атом).

Полоса в интервале 950-1000 см^{-1} появляется в ИКСО и при введении в кварцевые стекла второго компонента методом термического синтеза (высокотемпературной варки) и диффузии. ИК спектры отражения таких стекол приведены на рис. 1 (а, б) для сравнения с ИК спектрами имплантированных стекол. Увеличение концентрации Na в этих стеклах, как видно из табл. 2, вызывает смещение максимума основной полосы при 1120 см^{-1} в низкочастотную область.

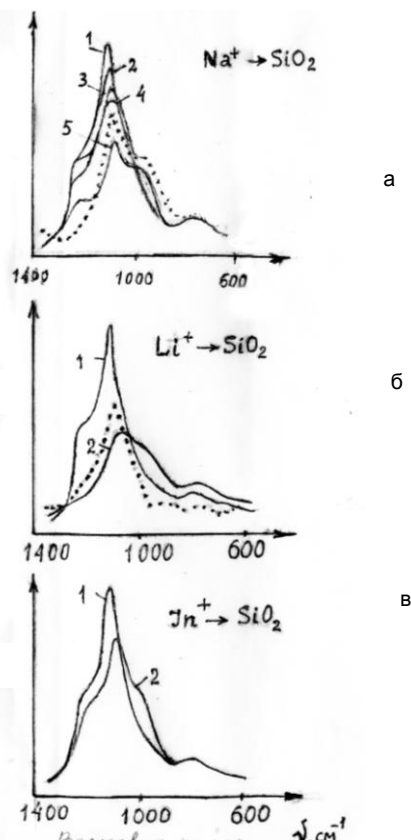


Рис. 1. ИК спектры отражения кварцевых стекол до (1) и после (2-5) имплантации:

- а) 1 – до имплантации Na^+
 2 – импл. Na^+ $E=60$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 3 – импл. Na^+ $E=100$ кэВ, $F=6,2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$
 4 – импл. Na^+ $E=180$ кэВ, $F=6,2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$
 5 – импл. Na^+ $E=180$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 б) ИК спектр стекла $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (термический синтез)
 1 – до имплантации Li^+
 2 – после имплантации Li^+ $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$
 в) ИК спектр стекла $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (термический синтез)

Табл. 1. Влияние флюенса (а) и энергии (б) ионов на положение полос при 1120 и 475 см^{-1} в ИКСО кварцевых стекол после имплантации Na^+ .

а)			
Е, кэВ	F, см^{-2}	$\Delta\nu_{1120, \text{см}^{-1}}$	$\Delta\nu_{475, \text{см}^{-1}}$
180	$6,2 \cdot 10^{16}$	16	9
180	$2 \cdot 10^{17}$	21	8

б)			
Е, кэВ	F, см^{-2}	$\Delta\nu_{1120, \text{см}^{-1}}$	$\Delta\nu_{475, \text{см}^{-1}}$
100	$6,2 \cdot 10^{16}$	6	5
180	$6,2 \cdot 10^{16}$	16	9

Табл. 2. Влияние концентрации Na_2O в стеклах, полученных традиционным термическим синтезом на величину частотного сдвига ($\Delta\nu_{1120}$) полосы в ИК спектрах отражения.

№ п/п	Состав стекла	Частотный сдвиг $\Delta\nu_{1120, \text{см}^{-1}}$
1	$20\text{Na}_2\text{O} - 80\text{SiO}_2$	15
2	$20,6\text{Na}_2\text{O} - 79,4\text{SiO}_2$	29
3	$29,8\text{Na}_2\text{O} - 70,2\text{SiO}_2$	44

Аналогичный характер изменения частотного сдвига с ростом концентрации Na в стекле, а также появление полосы в интервале 950-1000 см^{-1} в спектрах термически синтезированных и имплантированных стекол дает основание сделать вывод об аналогичных структурных изменениях в стеклах при термическом и ионном синтезе.

Следует, однако, заметить, что отсутствие в спектре полосы при 950-1000 см^{-1} не всегда является показателем отсутствия ионного синтеза в стекле, поскольку, во-первых, эта полоса может попадать в область широкой интенсивной полосы при 1120 см^{-1} , во-вторых, ее отсутствие может быть обусловлено изменением пространственного положения синтезированного слоя вследствие распыления стекла.

Так, например, на рис. 1а, несмотря на высокую дозу имплантированного Na^+ ($E=60$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), полоса при 950-1000 см^{-1} не разрешена на контуре полосы 1120 см^{-1} . На рис. 2 приведен концентрационный профиль Na в данном стекле, полученный на основе расчета, предложенного в работе [8]. Анализ этого профиля показывает, что из-за сильного распыления стекла при указанных условиях имплантации концентрационный пик натрия сильно сдвинут к поверхности. В результате в стекле остается лишь половина внедренной дозы, (т.е. $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$).

Для остальных стекол, имплантированных ионами натрия (рис. 1а), наблюдался характерный для имплантации концентрационный профиль (рис. 2).

Этот пример показывает, что для интерпретации спектральных особенностей имплантированных стекол следует использовать результаты анализа профилей распределения имплантированных примесей в стекле, построенных с учетом процессов распыления.

На спектры МНПВО кварцевых стекол особенно значительное влияние оказывает характер пространственного распределения внедренных примесей. Эти спектры несут информацию о более глубоких слоях, находящихся внутри массивного образца. В спектрах МНПВО имплантированных стекол сдвиги полос при 1140 и 485 см^{-1} (соответствующих 1120 и 475 см^{-1} в спектрах отражения) более значительны по сравнению с полосами внешнего отражения (рис.3).

Такие смещения этих полос (по сравнению с данными ИКСО) особенно характерны для образцов, подверженных высокоэнергетичной имплантации легких ионов. Такую особенность можно объяснить тем, что в этом случае поверхность стекла оказывается почти неповрежденной, а наибольшие изменения состава и структуры происходят в слое стекла, расположенном на некоторой глубине от поверхности.

Поскольку распыление стекла при высокоэнергетичной имплантации малое, концентрационный профиль примеси почти не искажается.

Условия для ионного синтеза на некоторой глубине от поверхности в этом случае наиболее благоприятны.

Так, например, при имплантации натрия с энергией $E=60$ кэВ и дозой $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ частотный сдвиг полосы при 1140 см^{-1} не определяется,

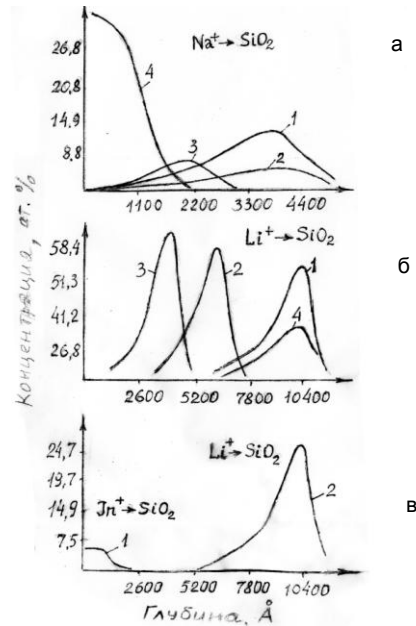


Рис. 2. Концентрационные профили имплантированных ионов Na^+ , Li^+ , In^+ в кварцевые стекла.

- а) 1 – $E=60$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$
 2 – $E=100$ кэВ, $F=6.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$
 3 – $E=180$ кэВ, $F=6.2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$
 4 – $E=180$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$
 б) 1 – $E=200$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$
 2 – $E=100$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$
 3 – $E=60$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$
 4 – $E=200$ кэВ, $F=1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$
 в) 1 – $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} (\text{In}^+)$
 2 – $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} (\text{Li}^+)$

в то время, как при $E=180$ кэВ и $F=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ смещение этой полосы составляет 45 см^{-1} (рис. 3).

При равных условиях имплантации следует учитывать вид внедренных ионов. Для кварцевых стекол, имплантированных ионами Li^+ и In^+ ($E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) частотные сдвиги полосы при 1120 см^{-1} значительно отличаются. В ИКСО (рис.1 б, в) $\Delta\nu=37 \text{ см}^{-1}$ для Li^+ и $\Delta\nu=7 \text{ см}^{-1}$ для In^+ .

Причиной такого различия является сильное изменение концентрированного профиля In^+ в ионно-синтезированном слое из-за сильного распыления стекла тяжелыми ионами In^+ в процессе ионной бомбардировки.

Для сравнения на рис. 2 приведены концентрационные профили Li^+ и In^+ в кварцевом стекле. Как видно из рисунка, концентрационный профиль Li^+ не искажен распылением, глубина проникновения ионов Li^+ в стекло более 1 мкм. (Положение концентрационного пика – 10.343 Å, концентрация Li^+ в пике – 27.4 ат.%) Следовательно, большая толщина модифицированного слоя и высокая концентрация атомов лития являются причиной высокого частотного сдвига полосы 50 см^{-1} .

Сравнение ИКСО и МНПВО кварцевых стекол, имеющих ионно-синтезированные слои литиевых и натриевых стекол, с такими же спектрами стекол аналогичного состава, но полученных тради-

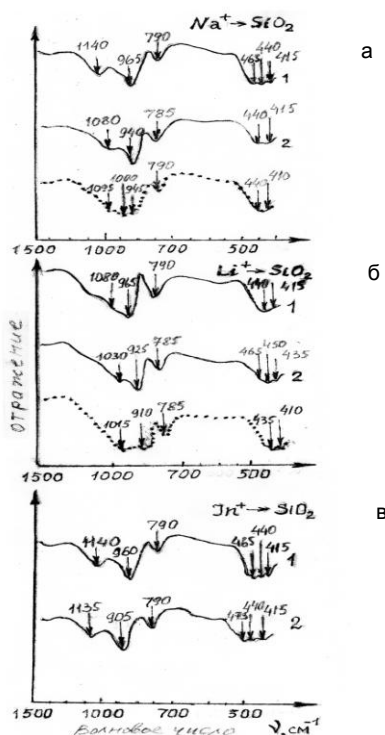


Рис. 3 Спектры МНПВО кварцевых стекол до и после имплантации Na^+ , Li^+ , In^+

а) импл. Na^+ $E=180$ кэВ, $F=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

б) импл. Li^+ $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

в) импл. In^+ $E=200$ кэВ, $F=6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

1 и 2 - спектры термически синтезированных стекол $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

ционным методом термического синтеза, обнаружилось их подобие (рис.1,3). С ростом концентрации внедренных примесей это подобие усиливается. Описанные спектральные особенности сви-

детельствуют о протекании твердофазного синтеза в кварцевых стеклах при ионной бомбардировке.

Заключение

Метод ИКСО одновременно с методом МНПВО могут быть успешно использованы для получения информации о наличии ионного синтеза в стеклах и о его эффективности.

Поскольку эффекты, сопровождающие ионную бомбардировку, влияют на пространственное положение ионно-синтезированных слоев в стеклах, при интерпретации ИК спектров имплантированных стекол необходимо одновременно с ними анализировать концентрационные профили распределения внедренных примесей, учитывающие процессы распыления стекол.

Список литературы

1. Deshkovskaya A. // G. of Non-Cryst. Solids. 1980. V. 38-39. P. 63-67.
2. Дешковская А., Комар В., Скорняков И.: в кн. «Радиационно стимулированные явления в твердых телах», 1980. Свердловск.
3. Дешковская А., Комар В., Скорняков И. // Физика и химия стекла. 1984. № 10. С. 586.
4. Deshkovskaya A. // Rad. Effects. 1987. V. 103. № 1-4. P. 149-156.
5. Deshkovskaya A. // Glastechn. Berichte. 1986. V. 59. № 11. P. 326-331.
6. Deshkovskaya A. // Phys. and Chem. of Glasses. Part B. 2008. V. 49. № 4. P. 188-191.
7. Сидоров Т.А. // Прикладная спектроскопия. 1967. Т. 7. № 3. С. 376-381.
8. Biersack I., Haggamark L. // Nucl. Instr. Meth. B. 1980. V.174. P. 275.

SPECTROSCOPIC STUDY OF FUSED SILICA AFTER ION BEAM MODIFICATION

A. Deshkovskaya¹⁾, V. Komar²⁾, I. Skorniyakov²⁾

¹⁾Belarusian State University of Economy, Minsk, aldesch@mail.ru

²⁾B.I. Stepanov Institute of Physics NAS Belarus,
68 Nezalezhnasci ave., Minsk, 220072, Belarus

Experimental glass samples were subjected to ion beam treatment with energy $E=60-200$ keV with fluence $F=10^{16}-10^{18} \text{ см}^{-2}$ and current density $j < 1 \text{ мкА/см}^2$. Na^+ , Li^+ , In^+ were used as bombarding ions. The existence of general spectral similarity in ion beam synthesized and thermally synthesized glasses allows one to draw the conclusion about analogous structure changes in these glasses resulting from thermal and ion beam synthesis.